

(2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

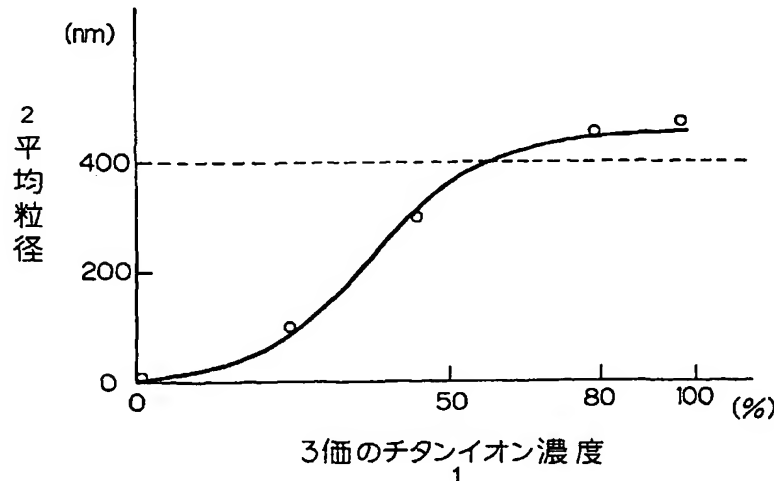
(10) 国際公開番号
WO 03/106083 A1

- (51) 国際特許分類: B22F 9/24, C25C 5/02 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲澤 信二 (IN-AZAWA, Shinji) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 眞嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 小山 恵司 (KOYAMA, Keiji) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 谷 佳枝 (TANI, Yoshie) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07392
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 11 日 (11.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-174563 2002 年 6 月 14 日 (14.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 稲岡 耕作, 外 (INAOKA, Kosaku et al.); 〒541-0054 大阪府 大阪市中央区南本町 4 丁目 5 番 2 0 号 住宅金融公庫・住友生命ビル 1 2 F あい特許事務所内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FINE METAL POWDER

(54) 発明の名称: 金属微粉末の製造方法



1...CONCENTRATION OF TRIVALENT TITANIUM ION
2...AVERAGE PARTICLE DIAMETER

(57) Abstract: A novel method for producing a fine metal powder, which comprises subjecting a solution containing a tetravalent titanium ion and having a pH of 7 or less to a cathode electrolysis treatment to reduce a part of the tetravalent titanium ion to a trivalent ion and prepare an aqueous reducing agent solution containing both the trivalent titanium ion and the tetravalent titanium ion, and adding a water soluble compound of the metal element to the resulting mixture, followed by mixing, to reduce an ion of the metal and precipitate the metal by the reducing action originating from the oxidation of the trivalent titanium ion to the tetravalent titanium ion. The method can be used for producing a high purity fine metal powder which is finer than a conventional fine metal powder, has a narrow particle diameter distribution and is free of an impurity, at a lower cost on a large scale with safety.

[続葉有]



WO 03/106083 A1



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、これまでよりもさらに微細で、しかも粒径が揃っている上、不純物を含まない高純度の金属微粉末を、より安価かつ大量に、しかも安全に製造することができる、新規な金属微粉末の製造方法を提供することを目的としており、4価のチタンイオンを含む、pHが7以下の水溶液を陰極電解処理して、4価のチタンイオンの一部を3価に還元することで、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとが混在した還元剤水溶液を調製し、この還元剤水溶液に、金属微粉末のもとになる少なくとも1種の金属元素の、水溶性の化合物を添加、混合して、3価のチタンイオンが4価に酸化する際の還元作用によって金属元素のイオンを還元、析出させて金属微粉末を製造することを特徴とする。

明細書

金属微粉末の製造方法

技術分野

5 本発明は、ごく微細な金属微粉末を製造する方法に関するものである。

背景技術

近時、種々の金属や合金からなる、粒径がサブミクロンオーダーという微小な金属微粉末が、例えば

- 10 ・ 金属や合金それ自体の導電材料としての特性と、微小さを活かしてコンデンサ、異方導電膜、導電ペースト、導電シート等に、また
- ・ 触媒材料としての特性と微小さを活かしてカーボンナノチューブの成長触媒やガス化学物質の反応触媒等に、さらには
- ・ 磁性材料としての特性と微小さを活かして電磁波シールド材等に、
- 15 利用され、あるいは利用が検討されている。

また、かかる微小な金属微粉末を製造する方法としては、例えば金属微粉末の析出、成長を気相中で行う気相法や、あるいは液中で行う液相法などの、種々の製造方法が提案されている。

- 例えば日本国特許公開公報 平成 11 年第 80816 号には、気相法による製造方法の一例として、硫黄を含有する雰囲気中で、塩化ニッケルの蒸気を還元してニッケルの微粉末を製造する方法が開示されている。
- 20

また気相法による金属微粉末の製造方法としては、いわゆる化学的蒸着法（CVD 法）なども一般的に行われている。

- 一方、日本国特許公開公報 平成 11 年第 302709 号には、液相法による製造方法の一例として、ヒドラジン、次亜リン酸アルカリ、または水素化ホウ素アルカリを還元剤として含む還元剤水溶液中に、少なくともニッケルイオンを含む水溶液を滴下して、当該ニッケルイオンなどを還元、析出させることで、ニッケルまたはその合金の微粉末を製造する方法が開示されている。
- 25

ところが、上記のうち日本国特許公開公報 平成 11 年第 80816 号に記載

の方法で製造した金属微粉末中には、通常、500～2000ppm程度の硫黄が含まれる。このため金属微粉末の純度が低下し、それに伴って導電率等の特性が低下するという問題がある。

5 また、上記公報に記載の製造方法やCVD法を含めて、従来の気相法はいずれも、その実施に使用する製造装置のイニシャルコストおよびランニングコストが極めて高くつくという問題もある。

しかも気相法では、金属の成長速度が遅い上、上記の製造装置がバッチ式であるため、金属微粉末を一度に大量に生産するのが難しいという問題もある。

10 さらに気相法では、金属の成長速度が遅いので、反応時間を長く設定する必要がある。それゆえ、反応初期に析出して成長を開始した金属微粉末と、それより遅れて析出して成長を開始した金属微粉末とでは、反応終了時の粒径が大きく異なるため、製造された金属微粉末は、粒度分布がブロードになる傾向にある。このため、とくに粒径の揃った金属微粉末を得ようとする、と、粒径の大き過ぎるものや小さ過ぎるものを多量に除去しなければならず、収率が大幅に低下するとい
15 う問題もある。

したがって気相法で製造された金属微粉末は、製造コストが著しく高くつくため、用途が限られているのが現状である。

これに対し液相法は、最低限、液をかく拌する装置があれば実施可能であるため、気相法に比べて、製造装置のイニシャルコストおよびランニングコストを著
20 しく低下させることができる。

また気相法に比べて金属の成長速度が速い上、装置を大型化することも容易であるため、バッチ式の製造装置でも一度に大量生産が可能である。また連続式の製造装置を使用することで、さらなる大量生産も可能である。

しかも成長速度が速いことから反応時間を短く設定して、多数の金属微粉末の
25 析出と成長をほぼ同時に、均一に進行させることができる。このため粒度分布がシャープで粒径の揃った金属微粉末を高収率で製造できる。

しかし、例えば前述した日本国特許公開公報 平成11年第302709号に記載の方法のうち、還元剤として次亜リン酸アルカリや水素化ホウ素アルカリを用いた方法では、金属とともにリンやホウ素が共析するため、製造される金属微

粉末の純度が低下し、それに伴って導電率等の特性が低下するという問題がある。

一方、還元剤としてヒドラジンやヒドラジン系の化合物を用いた場合は共析を生じないものの、これらの化合物が危険物であるため、取り扱いに厳重な安全管理が必要になるという問題がある。

- 5 そこで、これらの問題を有さない新たな還元剤を用いた、液相法による金属微粉末の製造方法として、日本国特許公報 第 3 0 1 8 6 5 5 号には、三塩化チタンを用いた製造方法が開示されている。

- すなわち、金属元素の水溶性の化合物を、必要に応じて錯化剤とともに水に溶解して水溶液を作製し、次いでこの水溶液に、pH調整剤としてアンモニア水など
10 を加えて液のpHを9以上に調整した状態で、還元剤として三塩化チタンを加えることによって、3価のチタンイオンが酸化する際の還元作用を利用して、金属元素のイオンを還元、析出させて金属微粉末を製造している。

そして上記公報には、かかる製造方法によって、不純物を含まない高純度の金属微粉末を、安全に製造できることが謳われている。

- 15 しかし、上記の製造方法について発明者が検討したところ、下記の問題を有することが明らかとなった。

- (1) 上記の製造方法では、平均粒径が400nm～1μm程度の金属微粉末を製造することはできるが、それよりさらに小粒径の、平均粒径が400nm以下と
20 いった微細な金属微粉末は、反応条件をどのように調整しても製造することができない。

- (2) 上記公報には記載していないが、三塩化チタンをそのままの、濃度100%の状態
25 で、pHが9以上の水溶液に加えた場合には、加えた三塩化チタンのほぼ全量が水と急激に反応して、加水分解により酸化チタンとなって液中に析出、沈殿してしまう。また三塩化チタンを、安定な塩酸酸性水溶液の状態に加えても、加えた三塩化チタンのおよそ20%程度は水と反応して、加水分解により酸化チタンとして析出、沈殿してしまう。このため上記公報では、三塩化チタンを1回の使いきりと考えているようであるが、三塩化チタンは保存や取り扱いが難しい上、高価であるため、例えば製造する金属微粉末の単価よりも、三塩化チタンを1回の使いきりとした上記の製造方法による製造コストの方が高つく場合も考

えられる。それゆえ上記公報に記載の製造方法は、実験室レベルでは、ある程度の結果が得られているかもしれないが、金属微粉末の工業的な生産には適していない。

5 発明の開示

本発明の目的は、これまでよりもさらに微細で、しかも粒径が揃っている上、不純物を含まない高純度の金属微粉末を、より安価かつ大量に、しかも安全に製造することができる、新規な金属微粉末の製造方法を提供することにある。

かかる目的を達成するための、本発明の金属微粉末の製造方法は、

- 10 4価のチタンイオンを含む、pHが7以下の水溶液を陰極電解処理して、4価のチタンイオンの一部を3価に還元することで、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとが混在した還元剤水溶液を得る工程と、

- 15 上記還元剤水溶液に、金属微粉末のもとになる少なくとも1種の金属元素の、水溶性の化合物を添加、混合して、3価のチタンイオンが4価に酸化する際の還元作用によって金属元素のイオンを還元、析出させて金属微粉末を得る工程と、を含むことを特徴とするものである。

- 20 3価のチタンイオンは、前述したようにそれ自体が酸化する際に、金属元素のイオンを還元、析出させて金属微粉末を成長させる機能を有する。これに対し4価のチタンイオンは、発明者の検討によると、金属微粉末の成長を抑制する成長抑制剤としての機能を有する。

また3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとを共に含む還元剤水溶液中では、両者は完全に独立して存在することができず、3価と4価のイオンが複数個でクラスターを構成して、全体として水和および錯体化した状態で存在する。

- 25 このため1つのクラスター中で、3価のチタンイオンによる、金属元素のイオンを還元、析出させて金属微粉末を成長させる機能と、4価のチタンイオンによる、金属微粉末の成長を抑制する機能とが、1つの同じ金属微粉末に作用しながら、金属微粉末が形成される。

したがって本発明の製造方法によれば、一方的に金属微粉末を成長させる機能しかない従来の還元剤を用いた液相法や、あるいは三塩化チタンを1回の使いき

りとして、やはり一方的に金属微粉末を成長させるためにしか機能させていない、前記公報に記載の製造方法に比べて、より粒径の小さい、平均粒径が400nm以下といった微細な金属微粉末を製造することが可能となる。

5 しかも本発明の製造方法では、反応開始時の還元剤水溶液中における、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとの存在比率を変化させることによって、上述した、クラスター中での両イオンによる、相反する機能の強弱を調整できるため、製造される金属微粉末の平均粒径を任意に制御することも可能である。

10 また本発明の製造方法は液相反応であって成長速度が速いため、反応時間を短く設定して、多数の金属微粉末の析出と成長をほぼ同時に、均一に進行させることができる。このため粒度分布がシャープで粒径の揃った金属微粉末を高収率で製造できる。

 しかもチタンイオンはイオン化傾向が非常に大きいため、金属元素のイオンを還元、析出させる際に、金属チタンとして析出することが殆どない。

15 このため製造された金属微粉末中には、実質的にチタンは含まれない（含まれるとしても100ppm以下である）。よって金属微粉末は高純度であり、導電性等の特性に優れたものとなる。

20 またそれゆえに、液中に存在するチタンイオンの総量は殆ど変化しない。前記の反応によって金属微粉末を析出させると、チタンイオンのほぼ全量が4価に酸化するだけである。このため反応後の液を陰極電解処理して、4価のチタンイオンの一部を3価に還元してやると、還元剤水溶液として何度でも再生することができ、金属微粉末の製造に繰り返して使用することができる。

25 また初回の反応に際しては、4価のチタンイオンを含む水溶液を作製する必要があるが、その主要な原料である四塩化チタンは、前記公報に記載の製造方法で用いている三塩化チタンよりも工業的に多用されており、入手が容易で著しく安価であるという利点もある。

 また初回の反応に際して作製する、もしくは前回の反応後に回収した、4価のチタンイオンを含む水溶液は、いずれもそのpHを7以下とした状態で、次の陰極電解処理、ならびに金属微粉末の析出に用いるため安定である。すなわち、その後の陰極電解処理時や金属微粉末の析出時に液のpHは変動するが、上記のよ

うに出発原料である 4 価のチタンイオンを含む水溶液の pH を 7 以下としておけば、製造の全工程を通して、加水分解による酸化チタンの生成などを生じることなしに、金属微粉末を製造することができる。

5 しかも、上記 4 価のチタンイオンを含む水溶液を陰極電解処理して還元剤水溶液を得る際には、その電解処理の条件を制御することによって、前記のように 3 価のチタンイオンと 4 価のチタンイオンの存在比率を簡単に調整することもできる。

したがって本発明の製造方法によれば、これまでよりもさらに微細で、しかも粒径が揃っている上、不純物を含まない高純度の金属微粉末を、より安価かつ大量に、しかも安全に製造することが可能となる。

なお還元剤水溶液のもとになる、4 価のチタンイオンを含む水溶液としては、当該イオンの、4 倍以上のモル数の塩素イオンを含む水溶液を用いるのが好ましい。

15 4 価のチタンイオンは、上記範囲より塩素イオンの少ない水中では、水酸イオン (OH^-) と反応して TiO^{2+} イオンを生成しやすい。しかもこのイオンは安定であるため、殆どの場合、陰極電解処理をしても、上記 TiO^{2+} イオン中の 4 価のチタンイオンの、3 価への還元反応は進行せず、通電量のほぼ全量が水素イオンの還元に使われて水素ガスが発生するだけである。

20 これに対し、塩素イオンをチタンイオンの 4 倍以上のモル数で含む水溶液中では、 TiO^{2+} イオンの一部が塩素と置換して塩化チタン錯体 [TiCl_x (x は 1 ~ 4)] を形成する。そしてこの塩化チタン錯体中の 4 価のチタンイオンは比較的自由な状態にあるため、陰極電解処理によって、より簡単かつ効率的に、3 価に還元させることができる。

25 かかる水溶液としては、前述したように入手が容易で著しく安価な、四塩化チタンの、安定な塩酸酸性水溶液を用いるのが好ましい。

3 価のチタンイオンが 4 価に酸化する際の還元作用によって析出可能な金属元素としては、Ag、Au、Bi、Co、Cu、Fe、In、Ir、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Re、Rh、Sn および Zn を挙げることができる。金属元素としてこれらのうちの 1 種を用いれば、その金属元素単体からなる金属

微粉末を製造することができる。また、上記金属元素の少なくとも2種を用いれば、それらの金属の合金からなる金属微粉末を製造することができる。

本発明の製造方法によれば、前述したように平均粒径が400nm以下の、これまでは製造することができなかった極めて微細な金属微粉末を製造することができる。

金属微粉末を析出させた後の、4価のチタンイオンを含む水溶液は、前述したように陰極電解処理によって還元剤水溶液として再生して、金属微粉末の製造に繰り返し使用することができる。このため金属微粉末の製造コストを著しく低減することができる。

図面の簡単な説明

図1は、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとを含む還元剤水溶液を用いて、金属元素のイオンを還元することで、金属微粉末を析出させた際に、3価のチタンイオンのイオン濃度が、金属微粉末の平均粒径に及ぼす影響を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の金属微粉末の製造方法は、

(I) 4価のチタンイオンを含む、pHが7以下の水溶液を陰極電解処理して、4価のチタンイオンの一部を3価に還元することで、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとが混在した還元剤水溶液を得る工程と、

(II) 上記還元剤水溶液に、金属微粉末のもとになる少なくとも1種の金属元素の、水溶性の化合物を添加、混合して、3価のチタンイオンが4価に酸化する際の還元作用によって金属元素のイオンを還元、析出させて金属微粉末を得る工程と、

を含んでいる。

上記のうち(I)の工程で用意する、4価のチタンイオンを含み、かつpHが7以下の所定値に調整された水溶液としては、初回の反応に際して作製するものと、

前回の反応後に回収したもののうちの少なくとも一方を用いる。

このうち前者の、初回の反応に際して作製する水溶液としては、安定な、四塩化チタンの塩酸酸性水溶液を挙げることができる。かかる水溶液は、当然ながら pH が 7 以下であるため、そのまま、次工程である陰極電解処理に用いてもよいし、さらに pH を調整したのち陰極電解処理に用いてもよい。

また後者の、前回の反応後に回収した水溶液（還元剤水溶液に、金属元素のイオンを混合した混合液の残りゆえ、以下では「混合残液」と呼ぶ）についても、pH が 7 以下の所定の値であれば、そのまま、次工程である陰極電解処理に用いてもよいし、さらに pH を調整したのち陰極電解処理に用いてもよい。また当然ながら、pH が 7 を超える場合は、これを 7 以下の所定の値に調整したのち、陰極電解処理に使用すればよい。

またとくに金属微粉末の製造を連続して、繰り返し行う場合は、初回の水溶液の pH と、2 回目以降の混合残液の pH とを、陰極電解処理に際して、7 以下の一定の値に揃えておくのが、その後の反応条件を一定に保つ上で望ましい。

水溶液や混合残液の pH を低下させるためには、単純に酸を添加すればよい。ただし、次に述べる塩素イオンの補給のためや、あるいは液中へのイオンの蓄積による影響をできるだけ小さくすることなどを考慮すると、上記酸としては、四塩化チタンと陰イオンが同じ塩素で、なおかつ構造がシンプルな塩酸を用いるのが好ましい。

一方、水溶液や混合残液の pH を上昇させるためには、やはりアルカリを直接に投入するのが簡単である。しかし、液中へのイオンの蓄積による影響をできるだけ小さくすることを考慮すると、例えば陰イオン交換膜で仕切った 2 槽式の電解槽の、片方の槽に水溶液や混合残液を注入するとともに、他方の槽には水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを入れ、静置して、水酸イオンの拡散浸透によって pH を上昇させるのが好ましい。

またこの発明では、初回の反応に際して作製する水溶液と、前回の反応後に回収した混合残液とを併用してもよい。併用が必要になる場面としては、例えば金属微粉末の口別時などに目減りした混合残液を、新たな水溶液で補充する場合などを挙げることができる。

初回の反応に際して作製する水溶液、および前回の反応後に回収した混合残液はともに、先に述べたように、4価のチタンイオンの、4倍以上のモル数の塩素イオンを含んでいるのが好ましい。

初回の反応に際して、前記のように四塩化チタンを出発原料として水溶液を作製した場合、当該水溶液には、上記四塩化チタンに由来する、チタンイオンの4倍のモル数の塩素イオンが既に含まれている。また四塩化チタンの水溶液は、前記のように安定させるべく塩酸酸性とされることから、水溶液中には、かかる塩酸に由来する塩素イオンも含まれており、チタンイオンに対する塩酸イオンの量は十分である。

10 このため、四塩化チタンの塩酸酸性水溶液を初回の水溶液として用いた場合には、陰極電解処理により、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとが混在した還元剤水溶液を簡単かつ効率的に製造できる。

しかし陰極電解処理時には、塩素イオンが陽極側に移動し、陽極に電子を奪われて塩素ガスとなって液中から出てゆくため、陰極電解処理を繰り返すと、塩素イオンの量が徐々に低下する傾向を示す。

したがって、とくに前回の反応後に回収した混合残液には、塩素イオンのモル数がチタンイオンのモル数の4倍未満とならないように維持するために、必要に応じて随時、塩素イオンを補給してやるのが好ましい。

20 塩素イオンを補給するためには、塩素イオンを含む水溶性の化合物を別途、液に加えてもよい。しかし、先に述べたように液のpHを低下させるための酸として塩酸を用いたり、あるいは後述するように、析出させる金属元素の水溶性の化合物として塩化物を用いたりして、これらの化合物の補充と同時に、塩素イオンを補給するようにするのが好ましい。

25 このようにすれば、塩素イオンを含む水溶性の化合物を別途、用意したり、それを随時、液に加えたりする手間をなくしつつ、なおかつ、液の塩素イオンのモル数を常時、4価のチタンイオンの、4倍以上のモル数の、高いレベルに維持することができる。

なお塩素イオンのモル数が、4価のチタンイオンのモル数の丁度4倍であるとき、陰極電解処理時の通電量のどの程度が、4価のチタンイオンを3価に還元す

るために利用されたかを示す陰極効率は数%に過ぎないが、塩素イオンのモル数を、4価のチタンイオンのモル数の6倍とすると陰極効率は60%、8倍とすると95%というように飛躍的に、陰極効率が上昇する。

つまり塩素イオンのモル数が大きければ大きいほど、陰極効率は上昇するのであるが、塩素イオンのモル数が4価のチタンイオンのモル数の10倍を超えても、それ以上の添加効果は得られない。のみならず過剰の塩素イオンが反応に影響を及ぼすおそれもある。

したがって、初回の反応に際して作製する水溶液や、前回の反応後に回収した混合残液に含有させる塩素イオンのモル数は、4価のチタンイオンのモル数の4～10倍であるのがさらに好ましい。

次にこの発明では、上記の水溶液または混合残液を陰極電解処理して、4価のチタンイオンの一部を3価に還元することで、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとが混在した還元剤水溶液を得る。

その具体的な方法としては、例えば前記pHの調整時に使用したのと同じ、陰イオン交換膜で仕切った2槽式の電解槽を用意する。

次に、この電解槽の片方の槽に水溶液または混合残液を注入するとともに、他方の槽には硫酸ナトリウム水溶液などを入れ、なおかつ両方の液に電極を浸漬した状態で、4価のチタンイオンを含む水溶液または混合残液の側を陰極、硫酸ナトリウム水溶液の側を陽極として直流電流を流す。

そうすると、4価のチタンイオンの一部が3価に還元されて、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとが混在した還元剤水溶液が製造される。

先に述べたように、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンの、還元剤水溶液中での存在比率を調整すると、例えば図1に示すように、製造される金属微粉末の平均粒径を任意に制御することができる。

図は、横軸が、反応開始時の還元剤水溶液中での、3価と4価のチタンイオンの全量中に占める3価のチタンイオンの濃度(%)、縦軸が、製造される金属微粉末の平均粒径(nm)を表している。

そして、3価のチタンイオンの濃度が100%、すなわち還元剤水溶液中に4価のチタンイオンが存在しないときは、形成される金属微粉末の平均粒径が40

0 nmを超えるが、3価のチタンイオンの濃度が低下し、それに伴って4価のチタンイオンの濃度が上昇するにしたがって金属微粉末の平均粒径が徐々に小さくなって行き、3価のチタンイオンの濃度が0%、つまり3価のチタンイオンが存在しなくなって全量が4価のチタンイオンになると、還元反応が進行しないため
5 金属微粉末が形成されない、つまり平均粒径が0 nmとなることを示している。

なお図1はあくまでも一例であって、3価のチタンイオンの濃度と金属微粉末の平均粒径との関係が図1のものに限定されないことは、後述する実施例の結果などからも明らかである。

例えば実施例1では、3価のチタンイオンの濃度が60%のとき、ニッケル微
10 粉末の平均粒径は260 nmである。また実施例2では、3価のチタンイオンの濃度が30%のとき、ニッケル微粉末の平均粒径は150 nmである。いずれも図の例より小粒径側にシフトした結果となっている。また実施例1と、実施例3～5の結果から、3価のチタンイオンの濃度が60%で一定であっても、析出させる金属元素が違えば、金属微粉末の粒径が異なった値となることもわかる。

15 3価のチタンイオンと4価のチタンイオンの、還元剤水溶液中での存在比率を調整するためには、水溶液のpHや電解処理の時間などの、陰極電解処理の条件を制御すればよい。例えば陰極電解処理の時間を長くするほど、3価のチタンイオンの存在比率を高めることができる。

次に、前記(II)の工程に進んで、上記のようにして作製した還元剤水溶液に、
20 金属微粉末のもとになる少なくとも1種の金属元素の、水溶性の化合物を添加、混合する。

金属元素としては、前述したようにAg、Au、Bi、Co、Cu、Fe、In、Ir、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Re、Rh、SnおよびZn等の1種または2種以上を挙げることができる。

25 また、これら金属元素の水溶性の化合物としては、硫酸塩化合物や塩化物などの、種々の水溶性の化合物を挙げることができる。ただし、金属微粉末の製造を連続して繰り返し行う際に、先に述べたように塩素イオンをも同時に補給することや、あるいは液中へのイオンの蓄積による影響をできるだけ小さくすること、さらには水に対する溶解度の大きさなどを考慮すると、水溶性の化合物としては

塩化物が好ましい。

金属元素の水溶性の化合物は、還元剤水溶液に直接に投入してもよいが、その場合は、投入した化合物の周囲でまず局部的に反応が進行するため、金属微粉末の粒径が不均一になり、粒度分布が広くなるおそれがある。

- 5 このため金属元素の水溶性の化合物は、水に溶かして希釈した水溶液（以下「反応液」とする）の状態で、還元剤水溶液に添加するのが好ましい。

また初回に添加する反応液には、必要に応じて錯化剤を配合してもよい。

錯化剤としては、従来公知の種々の錯化剤を用いることができる。

- ただし粒径ができるだけ小さく、しかも粒度分布ができるだけシャープな金属
10 微粉末を製造するためには、3価のチタンイオンの酸化によって金属元素のイオンを還元、析出させる際に、液中に発生させる金属微粉末の核のサイズを大きくして、その後の還元反応の時間をできるだけ短くすることが肝要である。これを実現するためには、3価のチタンイオンの酸化反応速度と、金属元素のイオンの還元反応速度とをともに制御することが有効であり、そのためには3価のチタン
15 イオンと金属元素のイオンとをともに錯体化するのが望ましい。

- かかる機能を有する錯化剤としては、例えばクエン酸三ナトリウム $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 、酒石酸ナトリウム $[\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ 、酢酸ナトリウム $[\text{NaCH}_3\text{CO}_2]$ 、グルコン酸 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7]$ 、チオ硫酸ナトリウム $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ 、アンモニア $[\text{NH}_3]$ 、およびエチレンジアミン四酢酸 $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8]$ からなる群
20 より選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。

- また、金属微粉末の製造を連続して繰り返し行う際に、消費された金属元素のイオンを補充するためには、前回の反応後に回収した混合残液の一部を、陰極電解処理する前にごく少量、分取しておき、それに補充分の、金属元素の水溶性の化合物を溶かして補充の反応液を作製し、この補充反応液を、陰極電解処理によ
25 って再生した還元剤水溶液に添加するようにするのが好ましい。このようにすると、混合液の濃度を一定に維持することができる。またこの際、錯化剤は消耗されず、初回の添加分が液中に存在するので補充の必要はない。

また特に初回の反応に際しては、還元剤水溶液のpHを所定の範囲に調整するのが好ましい。

還元剤水溶液の pH を調整するタイミングは、当該還元剤水溶液に反応液を添加する前であってもよいし、添加後であってもよい。還元剤水溶液の pH を調整するためには、例えば炭酸ナトリウム水溶液、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などを pH 調整剤として添加すればよい。ただし、還元剤水溶液の pH が始めから所定の範囲内である場合は、pH の調整を省略できる。

また 2 回目以降の反応に際しては、通常の場合、還元剤水溶液の pH が初回に調整した範囲を維持するため、pH の調整を省略できる。よって 2 回目以降は、液の組成が変化するのを防止することも考慮して、pH が所定の範囲を外れた際にのみ、pH 調整剤を添加して pH を調整するようにするのが望ましい。

還元剤水溶液の pH は、金属の析出速度を左右し、ひいては析出する金属微粉末の形状に影響を及ぼす。

例えば還元剤水溶液の pH が高いほど金属の析出速度が速くなるため、反応初期の液中に、極めて微小な金属微粉末が多量に発生し、それが成長する過程で多数個、結合してクラスター状や鎖状などの形状になりやすい。

とくにニッケルやその合金などの、常磁性を有する金属の場合、反応初期に多量に発生したごく微小な金属微粉末が、単結晶構造を有するゆえに単純に 2 極に分極して、多数個が互いに鎖状に繋がった状態となりやすい。しかも反応が進むと、その上にさらに金属や合金が析出して鎖状構造を固定するため、常磁性を有する金属の微粉末は鎖状になる。

一方、還元剤水溶液の pH が低いほど金属の析出速度が遅くなるため、反応初期の液中に発生する金属微粉末の粒径が大きく、かつ数が少なくなるとともに、その成長が、金属微粉末の表面で均一に進行する傾向を示す。したがって金属微粉末は球形に近づく。

それゆえ、金属微粉末をどのような形状に形成するか(鎖状やクラスター状か、あるいは球形か)に応じて、還元剤水溶液の pH を、それに適した好適な範囲に調整するのが望ましい。

実施例

以下に本発明を、実施例、比較例に基づいてさらに詳細に説明する。

実施例 1 (ニッケル微粉末の製造)

〔還元剤水溶液の初回準備〕

四塩化チタンの 20%塩酸酸性水溶液を用意した。四塩化チタンの量は、当該水溶液を次工程で陰極電解処理して得た還元剤水溶液を、次項で述べる反応液と
5 所定の割合で混合するとともに、pH調整剤や、あるいは必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した際に、当該混合液の総量に対する、3価および4価のチタンイオンの、合計のモル濃度が0.2M(モル/リットル)となるように設定した。液のpHは4であった。

次にこの水溶液を、旭硝子(株)製の陰イオン交換膜で仕切った2槽式の電解槽
10 の、片方の槽に注入した。また上記電解槽の、もう一方の槽にはモル濃度0.1Mの硫酸ナトリウム水溶液を入れた。

そしてそれぞれの液にカーボンフェルト電極を浸漬して、四塩化チタンの水溶液側を陰極、硫酸ナトリウム水溶液側を陽極として、3.5Vの直流電流を、定電圧制御で通電して水溶液を陰極電解処理することで、還元剤水溶液を準備した。
15 陰極電解処理により、還元剤水溶液中の、4価のチタンイオンの60%が3価に還元され、液のpHは1となった。

〔反応液の作製〕

塩化ニッケルとクエン酸三ナトリウムとをイオン交換水に溶解して反応液を作製した。塩化ニッケルの量は、前述した混合液の総量に対するモル濃度が0.1
20 6Mとなるように設定した。
またクエン酸三ナトリウムの量は、やはり混合液の総量に対するモル濃度が0.3Mとなるように調整した。

〔ニッケル微粉末の製造(初回)〕

前記還元剤水溶液を反応槽に入れ、液温を50℃に維持しつつ、かく拌下、p
25 H調整剤としての炭酸ナトリウムの飽和水溶液を加えて液のpHを5.2に調整するとともに、反応液を徐々に加えた後、さらに必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した。反応液およびイオン交換水は、あらかじめ50℃に暖めておいたものを加えた。

そして混合液の液温を50℃に維持しながら数分間、かく拌を続けると沈殿が

析出したので、かく拌を停止して沈殿を直ちに口別、水洗した後、乾燥させて微粉末を得た。反応終了時点での混合液のpHは4.0であった。また、混合液中のチタンイオンはほぼ全量が4価となった。

得られた微粉末の組成をICP発光分析法によって測定したところ、純度99.

5 94%のニッケルであることが確認された。

また、上記ニッケル微粉末の外観を、走査型電子顕微鏡写真を用いて撮影し、実際の寸法が $1.8\mu\text{m} \times 2.4\mu\text{m}$ の矩形状の範囲に入る全てのニッケル微粉末の粒径を実測してその平均値を求めたところ260nmであった。

また上記粒径の実測結果から、ニッケル微粉末の粒径と、頻度の累積パーセントとの関係を示す累積曲線を求め、この累積曲線から、式(1)：

$$G_1(\%) = (d_{50} - d_{10}) / d_{50} \times 100 \quad (1)$$

によって、10%粒径のニッケル微粉末の粒径 d_{10} の、50%粒径のニッケル微粉末の粒径 d_{50} に対する粒径差 G_1 を求めたところ53.6%であった。

また同様に式(2)：

$$15 \quad G_2(\%) = (d_{90} - d_{50}) / d_{50} \times 100 \quad (2)$$

によって、90%粒径のニッケル微粉末の粒径 d_{90} の、50%粒径のニッケル微粉末の粒径 d_{50} に対する粒径差 G_2 を求めたところ116.8%であった。

そしてこれらの結果から、1回目に製造したニッケル微粉末は粒径が著しく小さい上、粒径分布がシャープで粒径が揃っていることが確認された。

20 [還元剤水溶液の再生]

ニッケル微粉末を口別した後の混合残液のごく一部を、粉末状の塩化ニッケルに徐々に加えて、ニッケルの補充反応液を作製した。塩化ニッケルの量は、この補充反応液を、次工程で混合残液の残部を陰極電解処理して再生した還元剤水溶液に加えて所定量の新たな混合液を作製した際に、当該新たな混合液の総量に対するモル濃度が0.16Mとなるように設定した。

また混合残液の残部の全量を、前記と同じ2槽式の電解槽の、片方の槽に注入するとともに、もう一方の槽にはモル濃度0.1Mの硫酸ナトリウム水溶液を入れた。

そしてそれぞれの液にカーボンフェルト電極を浸漬して、混合残液側を陰極、

硫酸ナトリウム水溶液側を陽極として、3.5 Vの直流電流を、定電圧制御で通電して陰極電解処理した。

陰極電解処理は、混合残液の全量中の、4価のチタンイオンの60%が3価に還元されるように行い、それにより混合残液の残部を、還元剤水溶液として再生した。また陰極では水の電気分解も並行して進行するため、水素イオンが消費されて、再生した還元剤水溶液のpHは7となった。

なお還元剤水溶液の再生、およびニッケルの補充反応液の作製に使用する混合残液のpHは4.0となるように調整した。すなわち、前回の反応終了時の、混合液のpHが、前記のように4.0である場合は、金属微粉末を回収後の混合残液をそのまま使用したが、pHが4.0よりも大きい場合は、混合残液に塩酸水溶液を加えてpHを4.0に調整した。またpHが4.0よりも小さい場合は、混合残液を、前述した2槽式の電解槽の、片方の槽に注入するとともに、もう一方の槽にはモル濃度0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液を入れ、静置して、水酸イオンの拡散浸透によってpHを4.0に調整した。

〔ニッケル微粉末の製造（2回目）〕

上記で再生した還元剤水溶液を反応槽に入れ、液温を50℃に維持しつつ、かく拌下、前述した補充反応液を加えて所定量の新たな混合液を作製した。pHは5～6となった。補充反応液は、あらかじめ50℃に暖めておいたものを加えた。

そして液温を50℃に維持しながら数分間、かく拌を続けると沈殿が析出したので、かく拌を停止して沈殿を直ちに口別、水洗した後、乾燥させて微粉末を得た。反応終了時点での混合液のpHは4.0であった。また、混合液中のチタンイオンはほぼ全量が4価となった。

得られた微粉末の組成をICP発光分析法によって測定したところ、純度99.94%のニッケルであることが確認された。

また、上記ニッケル微粉末の平均粒径を、前記と同様にして実測したところ、260nmであった。

さらに上記実測結果から、前記のようにして粒径差 G_1 、 G_2 を求めたところ、それぞれ $G_1=80\%$ 、 $G_2=78\%$ であった。

そしてこれらの結果から、2回目に製造したニッケル微粉末は、1回目と平均

粒径が一致する上、粒度分布がシャープで粒径が揃っていることが確認された。

〔ニッケル微粉末の製造（３回目以降）〕

2 回目のニッケル微粉末を製造した後の混合残液について、必要に応じて pH を 4.0 に調整した後、前記と同様にして還元剤水溶液の再生、およびニッケルの補充反応液の作製と、これらの液を用いた、2 回目と同条件での、3 回目以降のニッケル微粉末の製造とを繰り返し行った。

そうしたところいずれの場合も、平均粒径が 260 nm で一定である上、粒径差 G_1 、 G_2 がともに 80% の範囲に入る、粒度分布がシャープで粒径が揃ったニッケル微粉末を、連続して製造することができた。

10 実施例 2（ニッケル微粉末の製造）

〔還元剤水溶液の再生〕

上記実施例 1 と同様にして 1 回目のニッケル微粉末を製造した後の混合残液の pH を、必要に応じて 4.0 に調整した後、そのごく一部を、粉末状の塩化ニッケルに徐々に加えて、ニッケルの補充反応液を作製した。塩化ニッケルの量は、この補充反応液を、次工程で混合残液の残部を陰極電解処理して再生した還元剤水溶液に加えて、所定量の新たな混合液を作製した際に、当該新たな混合液の総量に対するモル濃度が 0.08 M となるように設定した。

また、混合残液の残部の全量を、前記と同じ 2 槽式の電解槽の、片方の槽に注入するとともに、もう一方の槽にはモル濃度 0.1 M の硫酸ナトリウム水溶液を入れた。

そしてそれぞれの液にカーボンフェルト電極を浸漬して、混合残液側を陰極、硫酸ナトリウム水溶液側を陽極として、3.5 V の直流電流を、定電圧制御で通電して水溶液を陰極電解処理した。

陰極電解処理は、混合残液の全量中の、4 価のチタンイオンの 30% が 3 価に還元されるように行い、それにより混合残液の残部を、還元剤水溶液として再生した。また陰極では水の電気分解も並行して進行するため、水素イオンが消費されて、再生した還元剤水溶液の pH は 6.2 となった。

〔ニッケル微粉末の製造（２回目）〕

上記で再生した還元剤水溶液を反応槽に入れ、液温を 50℃ に維持しつつ、か

く拌下、前述した補充反応液を加えて所定量の新たな混合液を作製した。pHは5～6となった。補充反応液は、あらかじめ50℃に暖めておいたものを加えた。

そして液温を50℃に維持しながら数分間、かく拌を続けると沈殿が析出したので、かく拌を停止して沈殿を直ちに口別、水洗した後、乾燥させて微粉末を得た。反応終了時点での混合液のpHは4.0であった。また、混合液中のチタンイオンはほぼ全量が4価となった。

得られた微粉末の組成をICP発光分析法によって測定したところ、純度99.9%のニッケルであることが確認された。

また、上記ニッケル微粉末の平均粒径を、前記と同様にして実測したところ、150nmであった。

さらに上記実測結果から、前記のようにして粒径差 G_1 、 G_2 を求めたところ、それぞれ $G_1=81\%$ 、 $G_2=79\%$ であった。

そしてこれらの結果から、実施例2で2回目に製造したニッケル微粉末は、反応開始時の液中における、3価のチタンイオンの存在比率を小さくすることによって、1回目よりもさらに平均粒径が小さくなるように制御されており、しかも粒度分布がシャープで粒径が揃っていることが確認された。

〔ニッケル微粉末の製造（3回目以降）〕

2回目のニッケル微粉末を製造した後の混合残液について、必要に応じてpHを4.0に調整した後、前記と同様にして還元剤水溶液の再生、およびニッケルの補充反応液の作製と、これらの液を用いた、2回目と同条件での、3回目以降のニッケル微粉末の製造とを繰り返し行った。

そうしたところいずれの場合も、平均粒径が150nmで一定である上、粒径差 G_1 、 G_2 がともに70%の範囲に入る、粒度分布がシャープで粒径が揃ったニッケル微粉末を、連続して製造することができた。

25 実施例3（銅微粉末の製造）

〔還元剤水溶液の作製〕

実施例1の初回に準備したのと同じ、4価のチタンイオンの60%が3価に還元された、pHが1の還元剤水溶液を作製した。

〔反応液の作製〕

塩化銅とクエン酸三ナトリウムと酒石酸ナトリウムとをイオン交換水に溶解して反応液を作製した。塩化銅の量は、当該反応液を、上で述べた還元剤水溶液と所定の割合で混合するとともに、pH調整剤や、あるいは必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した際に、当該混合液の総量に対するモル濃度

5 度が0.16Mとなるように設定した。またクエン酸三ナトリウムと酒石酸ナトリウムの量は、それぞれ混合液の総量に対するモル濃度が0.15Mとなるように調整した。

〔銅微粉末の製造〕

前記還元剤水溶液を反応槽に入れ、液温を50℃に維持しつつ、かく拌下、pH調整剤としての25%アンモニア水溶液を加えて液のpHを5.2に調整するとともに、反応液を徐々に加えた後、さらに必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した。反応液およびイオン交換水は、あらかじめ50℃に暖めておいたものを加えた。

10

そして混合液の液温を50℃に維持しながら数分間、かく拌を続けると沈殿析出したので、かく拌を停止して沈殿を直ちに口別、水洗した後、乾燥させて微粉末を得た。反応終了時点での混合液のpHは3.9であった。また、混合液中のチタンイオンはほぼ全量が4価となった。

15

得られた微粉末の組成をICP発光分析法によって測定したところ、純度99.9%の銅であることが確認された。

また、上記銅微粉末の平均粒径を、前記と同様にして実測したところ、300nmであった。

20

さらに上記実測結果から、前記のようにして粒径差 G_1 、 G_2 を求めたところ、それぞれ $G_1=92\%$ 、 $G_2=110\%$ であった。

そしてこれらの結果から、実施例3で製造した銅微粉末は粒径が著しく小さい上、粒径分布がシャープで粒径が揃っていることが確認された。

25

実施例4（パラジウム－白金合金微粉末の製造）

〔還元剤水溶液の作製〕

実施例1の初回に準備したのと同じ、4価のチタンイオンの60%が3価に還元された、pHが1の還元剤水溶液を作製した。

〔反応液の作製〕

塩化パラジウム、塩化白金酸、クエン酸三ナトリウム、および酒石酸ナトリウムをイオン交換水に溶解して反応液を作製した。塩化パラジウムの量は、当該反応液を、上で述べた還元剤水溶液と所定の割合で混合するとともに、pH調整剤

5 や、あるいは必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した際に、当該混合液の総量に対するモル濃度が0.06Mとなるように設定した。また塩化白金酸の量も、混合液の総量に対するモル濃度が0.06Mとなるように調整した。さらにクエン酸三ナトリウムと酒石酸ナトリウムの量は、いずれも混合液の総量に対するモル濃度が0.15Mとなるように調整した。

10 〔合金微粉末の製造〕

前記還元剤水溶液を反応槽に入れ、液温を50℃に維持しつつ、かく拌下、pH調整剤としての1N水酸化ナトリウム水溶液を加えて液のpHを5.2に調整するとともに、反応液を徐々に加えた後、さらに必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した。反応液およびイオン交換水は、あらかじめ50℃

15 に暖めておいたものを加えた。

そして混合液の液温を50℃に維持しながら数分間、かく拌を続けると沈殿が析出したので、かく拌を停止して沈殿を直ちに口別、水洗した後、乾燥させて微粉末を得た。反応終了時点での混合液のpHは4.2であった。また、混合液中のチタンイオンはほぼ全量が4価となった。

20 得られた微粉末の組成をICP発光分析法によって測定したところ、50Pd-50Pt合金であることが確認された。また、その純度は99.9%であった。

また、上記合金微粉末の平均粒径を、前記と同様にして実測したところ、8nmであった。

さらに上記実測結果から、前記のようにして粒径差 G_1 、 G_2 を求めたところ、

25 それぞれ $G_1 = 40\%$ 、 $G_2 = 90\%$ であった。

そしてこれらの結果から、実施例4で製造したパラジウム-白金合金微粉末は粒径が著しく小さい上、粒径分布がシャープで粒径が揃っていることが確認された。

実施例5（銀微粉末の製造）

〔還元剤水溶液の作製〕

実施例 1 の初回に準備したのと同じ、4 価のチタンイオンの 60 % が 3 価に還元された、pH が 1 の還元剤水溶液を作製した。

〔反応液の作製〕

- 5 塩化銀、25 % アンモニア水溶液、クエン酸三ナトリウム、および酒石酸ナトリウムをイオン交換水に溶解して反応液を作製した。塩化銀の量は、当該反応液を、上で述べた還元剤水溶液と所定の割合で混合するとともに、必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した際に、当該混合液の総量に対するモル濃度が 0.24 M となるように設定した。またアンモニア水溶液の量は、混合液の総量に対するアンモニアのモル濃度が 1.2 M となるように調整した。さらにクエン酸三ナトリウムと酒石酸ナトリウムの量は、いずれも混合液の総量に対するモル濃度が 0.15 M となるように調整した。

〔銀微粉末の製造〕

- 15 前記還元剤水溶液を反応槽に入れ、液温を 50 °C に維持しつつ、かく拌下、反応液を徐々に加えた後、必要に応じてイオン交換水を加えて所定量の混合液を作製した。反応液およびイオン交換水は、あらかじめ 50 °C に温めておいたものを加えた。

- 20 そして混合液の液温を 50 °C に維持しながら数分間、かく拌を続けると沈殿が析出したので、かく拌を停止して沈殿を直ちに口別、水洗した後、乾燥させて微粉末を得た。反応終了時点での混合液の pH は 6.8 であった。また、混合液中のチタンイオンはほぼ全量が 4 価となった。

得られた微粉末の組成を ICP 発光分析法によって測定したところ、純度 99.9 % の銀であることが確認された。

- 25 また、上記銀微粉末の平均粒径を、前記と同様にして実測したところ、100 nm であった。

さらに上記実測結果から、前記のようにして粒径差 G_1 、 G_2 を求めたところ、それぞれ $G_1 = 80 \%$ 、 $G_2 = 190 \%$ であった。

そしてこれらの結果から、実施例 5 で製造した銀微粉末は粒径が著しく小さい上、粒径分布がシャープで粒径が揃っていることが確認された。

次に、前述した日本国特許公報 第 3 0 1 8 6 5 5 号記載の発明を検証すべく、
下記比較例 1 において、当該公報の実施例 5 の追試を試みた。

比較例 1 (ニッケル微粉末の製造)

まず塩化ニッケルと、ニトリロトリ酢酸三ナトリウムと、クエン酸三ナトリウ
ムとをイオン交換水に溶解して水溶液を作製した。

次にこの水溶液に、25%アンモニア水溶液を加えて pH を 10.0 に調整し
た後、液温を 50℃に維持したかく拌下、窒素気流中で、三塩化チタンを、外気
に触れないように注射器を用いて注入して所定量の混合液を作製した。

各成分の、混合液の総量に対するモル濃度は、塩化ニッケルが 0.04 M、ニ
トリロトリ酢酸三ナトリウムが 0.1 M、クエン酸三ナトリウムが 0.1 M、三
塩化チタンが 0.04 M とした。

三塩化チタンを注入した瞬間、液の一部が白く濁ったが、数分後にこの白濁が
収まると、白色沈殿と、その上に堆積した黒色沈殿の 2 色の沈殿が得られた。

そこでこの 2 色の沈殿を別々に採取し、それぞれ水洗、乾燥させて、白色およ
び黒色の 2 色の微粉末を得た。

このうち白色の微粉末の組成を ICP 発光分析法によって測定したところ酸化
チタンであり、その量を秤量したところ、液に加えたチタンイオンのほぼ全量が、
酸化チタンになって析出してしまっていることが確認された。

一方、黒色の微粉末は純度 76% のニッケルであることが確認された。

このニッケル微粉末の平均粒径を、前記と同様にして実測したところ、1 μm
であった。

そしてこれらの結果から、比較例 1 では、三塩化チタンを 1 回の使いきりとし
てしか使用できない上、400 nm 以下といった平均粒径の小さいニッケル微粉
末を製造できないことが確認された。

そこで比較例 1 の改良を試みるべく、次の比較例 2 を行った。

比較例 2

まず塩化ニッケルと、ニトリロトリ酢酸三ナトリウムと、クエン酸三ナトリウ
ムとをイオン交換水に溶解して水溶液を作製した。

次にこの水溶液に、25%アンモニア水溶液を加えて pH を 10.5 に調整し

た後、液温を 50℃に維持したかく拌下、窒素気流中で、三塩化チタンの 20%塩酸酸性水溶液を、外気に触れないように注射器を用いて注入して所定量の混合液を作製した。

5 各成分の、混合液の総量に対するモル濃度は、塩化ニッケルが 0.04 M、ニトリロトリ酢酸三ナトリウムが 0.1 M、クエン酸三ナトリウムが 0.1 M、三塩化チタンが 0.04 Mとした。

三塩化チタンの水溶液を注入した瞬間、液の一部が白く濁ったが、数分後にこの白濁が収まると、白色沈殿と、その上に堆積した黒色沈殿の 2 色の沈殿が得られた。また液の pH は 2.0 まで上昇した。

10 そこでこの 2 色の沈殿を別々に採取し、それぞれ水洗、乾燥させて、白色および黒色の 2 色の微粉末を得た。

このうち白色の微粉末の組成を ICP 発光分析法によって測定したところ酸化チタンであり、その量を秤量したところ、液に加えたチタンイオンの約 20%が、酸化チタンになって析出してしまっていることが確認された。

15 一方、黒色の微粉末は純度 92%のニッケルであることが確認された。

このニッケル微粉末の平均粒径を、前記と同様にして実測したところ、0.8 μm であった。

そしてこれらの結果から、比較例 2 でも、三塩化チタンを 1 回の使いきりとしてしか使用できない上、400 nm 以下といった平均粒径の小さいニッケル微粉末を製造できないことが確認された。

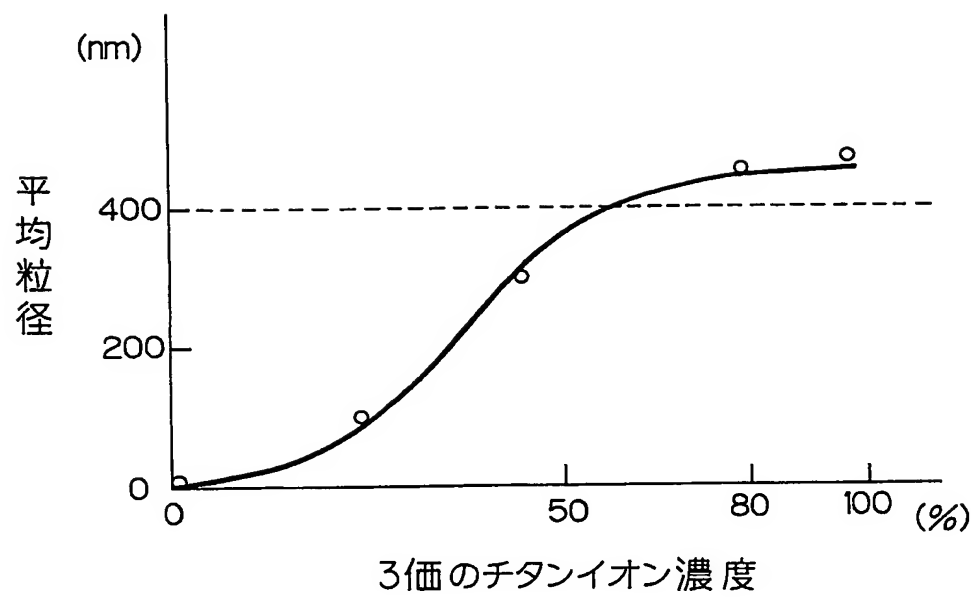
20

請求の範囲

1. 4価のチタンイオンを含む、pHが7以下の水溶液を陰極電解処理して、4価のチタンイオンの一部を3価に還元することで、3価のチタンイオンと4価のチタンイオンとが混在した還元剤水溶液を得る工程と、
5 上記還元剤水溶液に、金属微粉末のもとになる少なくとも1種の金属元素の、水溶性の化合物を添加、混合して、3価のチタンイオンが4価に酸化する際の還元作用によって金属元素のイオンを還元、析出させて金属微粉末を得る工程と、を含むことを特徴とする金属微粉末の製造方法。
- 10 2. 還元剤水溶液のもとになる、4価のチタンイオンを含む水溶液として、当該イオンの、4倍以上のモル数の塩素イオンを含む水溶液を用いることを特徴とするクレーム1の金属微粉末の製造方法。
3. 4価のチタンイオンを含む水溶液として、四塩化チタンの塩酸酸性水溶液を用いることを特徴とするクレーム2の金属微粉末の製造方法。
- 15 4. 金属微粉末のもとになる金属元素として、Ag、Au、Bi、Co、Cu、Fe、In、Ir、Mn、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt、Re、Rh、SnおよびZnからなる群より選ばれた少なくとも1種を用いることを特徴とするクレーム1の金属微粉末の製造方法。
5. 平均粒径が400nm以下の金属微粉末を製造することを特徴とするクレーム1の金属微粉末の製造方法。
- 20 6. 金属微粉末を析出させた後の、4価のチタンイオンを含む水溶液を陰極電解処理によって還元剤水溶液として再生して、金属微粉末の製造に繰り返し使用することを特徴とするクレーム1の金属微粉末の製造方法。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B22F9/24, C25C5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B22F9/24, C25C5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5435830 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25.07.95), & JP 5-78716 A	1-6
A	EP 1120181 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 01 August, 2001 (01.08.01), & JP 2001-200305 A	1-6
A	JP 4-88104 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 23 March, 1992 (23.03.92), (Family: none)	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 September, 2003 (04.09.03)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/24, C25C5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/24, C25C5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5435830 A1 (株式会社村田製作所) 1995.07.25 & JP 5-78716 A	1-6
A	EP 1120181 A1 (住友電気工業株式会社) 2001.08.01 & JP 2001-200305 A	1-6
A	JP 4-88104 A (福田金属箔粉工業株式会社) 1992.03.23 (ファミリーなし)	6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛



4K

9269

電話番号 03-3581-1101 内線 3435